

Zr-MOF衍生ZrO₂的晶相调控及其对单晶NCM的掺杂改性

翟淑媛, 韩明阳, 刘昌文, 黄佳鑫, 马兆池, 廖立*

四川大学化学工程学院, 四川 成都

收稿日期: 2026年9月8日; 录用日期: 2026年9月29日; 发布日期: 2026年10月12日

摘要

为制备晶型可控、粒径分布均匀的纳米氧化锆(ZrO₂), 本研究构建了一套以经典Zr-MOF——UiO-66为前驱体的二次烧结(前驱体煅烧 + 高温热处理)策略, 实现了纳米ZrO₂的可控制备, 并初步探索了不同晶型纳米ZrO₂对单晶NCM正极材料掺杂效果的影响。研究表明, 采用UiO-66作为前驱体制备出的纳米ZrO₂保留了前驱体的形貌特征, 且晶体边缘清晰、平均粒径小、粒径分布均匀($Span = 0.83$)。在对单晶NCM掺杂改性方面, ZrO₂掺杂后材料镍锂混排加剧、层状结构有序度降低, 不同晶型间的首次电化学性能未见显著差异。晶型可控且粒径分布均匀的纳米ZrO₂制备方案可为推动锂离子电池三元正极材料优化改性策略提供参考。

关键词

UiO-66, 纳米ZrO₂, 二次烧结, 晶型调控, NCM改性

Phase Control of Zr-MOF-Derived ZrO₂ for Structural Modification of Single-Crystal NCM Electrodes

Shuyuan Zhai, Mingyang Han, Changwen Liu, Jiaxin Huang, Zhaochi Ma, Li Liao*

School of Chemical Engineering, Sichuan University, Chengdu Sichuan

Received: September 8, 2026; accepted: September 29, 2026; published: October 12, 2026

Abstract

The performance enhancement of Li-ion battery cathodes, particularly the NCM ternary material,

*通讯作者。

文章引用: 翟淑媛, 韩明阳, 刘昌文, 黄佳鑫, 马兆池, 廖立. Zr-MOF 衍生 ZrO₂ 的晶相调控及其对单晶 NCM 的掺杂改性[J]. 材料科学, 2026, 16(10): 87-98. DOI: 10.12677/ms.2026.1610193

fundamentally relies on the stability and structural integrity of the active material. Although ZrO_2 is widely recognized as a critical additive for improving cathode stability, synthesizing ZrO_2 with precise crystal phase control, uniform particle size, and narrow size distribution remains a significant challenge. To address this gap, we developed a secondary sintering strategy utilizing the classic Zr-MOF precursor, UiO-66, enabling the controlled preparation of nano- ZrO_2 . This process involves the sequential steps of precursor calcination and high-temperature annealing, enabling the controlled preparation of nanostructured ZrO_2 . Characterization revealed that the resulting ZrO_2 nanoparticles successfully retain the original mesoporous morphology of the MOF precursor, while simultaneously exhibiting sharp crystalline edges, ultra-small average particle size, and a remarkably narrow size distribution ($\text{Span} = 0.83$). Furthermore, we preliminarily explored the influence of different ZrO_2 crystal phases on the doping effect of single-crystal NCM cathode materials. After ZrO_2 doping, Ni/Li mixing was aggravated and the layered structural ordering decreased, while the initial electrochemical performance showed no significant difference among different crystal phases. In conclusion, the synthesis strategy for nano- ZrO_2 with controllable crystal phase and uniform particle size distribution provides a reference for promoting the optimization of modification strategies for Li-ion battery ternary cathode materials.

Keywords

UiO-66, Nano- ZrO_2 , Secondary Sintering, Crystal Phase Control, Modification of NCM

Copyright © 2026 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

纳米 ZrO_2 具有高熔点、高硬度、耐磨性、热稳定性和催化活性[1][2], 在催化[3][4]、陶瓷[5]、生物医学[6]、能源存储[7]等领域应用广泛。 ZrO_2 有三种晶体结构[8], 不同的晶体结构对其性能和应用有显著影响, 单斜晶系(m- ZrO_2)化学稳定性和耐久性优异, 广泛用作耐腐蚀材料[9]; 四方晶系(t- ZrO_2)因其相变增韧的特性在高性能增韧陶瓷和生物陶瓷等领域拥有重要地位[10][11]; 立方晶系(c- ZrO_2)兼具导电性和光学光泽, 用于固体电解质、高温防护材料[7]以及锆石类首饰[12]。

传统的 ZrO_2 制备方法(沉淀法[13]、溶胶-凝胶法[14]、水热法[15]和固相法[16])普遍存在粒径分布不均、晶型调控困难和分散性差等问题[17][18], 可利用金属有机框架材料(MOFs)热解后保留前驱体形貌和窄粒径分布的特点[19][20]合成纳米 ZrO_2 [21]。经典 Zr-MOF——UiO-66 由 2008 年 Cavka 研究组[22]首次报道, 可凭借其高比表面积、可调的孔结构、丰富的活性位点以及优异的结构稳定性[23][24], 实现 ZrO_2 粒径、形貌以及晶型的可控合成。

ZrO_2 在锂离子电池 NCM 三元正极材料的改性中拥有天然的优势[25], 体相掺杂和表面包覆均能有效提升电池性能[26][27], 且四方相的 ZrO_2 优于单斜相[28]。基于此, 本研究以 UiO-66 为前驱体, 通过优化热处理工艺, 实现四方相、单斜相和混合相(四方 + 单斜)的纳米 ZrO_2 可控制备, 重点解决传统合成方法中 ZrO_2 晶型调控、分散性差等问题, 为纳米 ZrO_2 对锂离子电池三元正极材料的改性提供材料研究基础。

2. 实验部分

2.1. 材料制备

参照 Cavka 研究组[22]的方法, 通过微波法制备了 UiO-66。将得到的 UiO-66 在研钵中研磨均匀, 放

入管式炉中在 550℃空气氛围下煅烧 2.5 h, 使 UiO-66 转变为四方相 ZrO_2 , 命名为 ZrO_2 -550-2.5h, 将四方相 ZrO_2 放入管式炉中进行二次烧结, 得到的纳米 ZrO_2 以 ZrO_2 -温度-时间命名。按照吴江等[29]的方法制备了前驱体 $\text{Zr}(\text{OH})_4$, 将得到的前驱体 $\text{Zr}(\text{OH})_4$ 在研钵中研磨均匀, 放入管式炉中在 550℃空气氛围下煅烧 2.5 h, 得到四方相 ZrO_2 , 命名为 p- ZrO_2 。

通过高温固相法制备了纯的三元正极材料 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 和四方相 ZrO_2 (ZrO_2 -550-2.5h)、单斜相 ZrO_2 (ZrO_2 -850-20h)掺杂的三元正极材料 $\text{LiNi}_{0.5972}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.3}\text{Zr}_{0.0028}\text{O}_2$, 分别命名为 NCM613、NCM613-t ZrO_2 、NCM613-m ZrO_2 。

2.2. 定性定量方法

我们使用 Toraya [30]的方法对 ZrO_2 的 XRD 图谱进行定量分析。

$$X_m = \frac{I_m(\bar{1}11) + I_m(111)}{I_m(\bar{1}11) + I_m(111) + I_t(101)} \quad (1)$$

$$V_m = \frac{1.311X_m}{1 + 0.311X_m} \quad (2)$$

其中 X_m 被定义为积分强度比, $I_m(\bar{1}11)$ 表示单斜相(-111)晶面的积分强度, $I_m(111)$ 表示单斜相(111)晶面的积分强度, $I_t(101)$ 表示四方相(101)晶面的积分强度, V_m 为单斜相的体积分数。采用 OriginLab 计算积分强度。

跨度(*Span*)值采用公式 3 进行计算。其中 D_{10} 、 D_{50} 和 D_{90} 分别代表累积粒度分布达到 10%、50% 和 90%时对应的粒径。*Span* 越小表明颗粒粒径分布越窄、粉体颗粒越均匀、分散性越好。

$$Span = \frac{D_{90} - D_{10}}{D_{50}} \quad (3)$$

3. 结果与讨论

3.1. 前驱体的表征

前驱体 UiO-66 粉体具有较高的形态规整性和晶体均匀性(图 1(a)), UiO-66 作为前驱体烧结后可保留自身形貌和窄分布的特点, 使得 UiO-66 作为一种可控的结构模板, 为制备均一、分散性好的 ZrO_2 提供保障。

由 UiO-66 的 TG-DSC 曲线(图 1(b))可以看出, UiO-66 的失重分为四个阶段: 第一阶段, 30℃~100℃, 重量下降大约 10%, 质量变化源自于框架材料孔道中的水蒸气和有机溶剂分子的挥发; 第二阶段 100℃~400℃, 重量下降大约 10%; 第三阶段, 在 400℃~500℃发生明显失重, 为材料骨架崩塌、孔道分解的过程, 说明本研究中 UiO-66 的稳定性达到 500℃; 第四阶段: 温度继续升高, 其重量基本保持不变, 说明 UiO-66 此时已转化为稳定的 ZrO_2 , 并且在此阶段没有出现明显的吸热和放热峰, 说明 ZrO_2 的晶型转化并没有明显的质量变化和热效应, 晶型转化的温度和时间条件需要进一步进行探索。基于此, 考虑到制备纳米 ZrO_2 需要最大限度的确保前驱体碳化, 并使残留有机物彻底分解, 本研究设计后续煅烧温度为 550℃, 确保 UiO-66 能够实现完全高效的转化, 获得纯净的 ZrO_2 。

3.2. 纳米 ZrO_2 粉体的表征

3.2.1. 纳米 ZrO_2 粉体的 XRD 图谱

纳米 ZrO_2 粉体的 XRD 图谱(图 2)表明, 前驱体 $\text{Zr}(\text{OH})_4$ 和 UiO-66 在 550℃空气气氛下煅烧 2.5 h 可

以得到四方相 ZrO_2 ，四方相 ZrO_2 在 850°C 下热处理 20 h 可以得到单斜相 ZrO_2 。

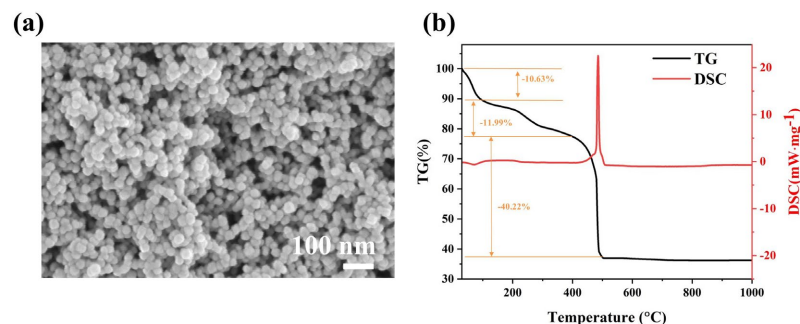


Figure 1. (a) SEM image and (b) TG-DSC curve of UiO-66

图 1. (a) UiO-66 粉体的 SEM 图像和(b) TG-DSC 曲线

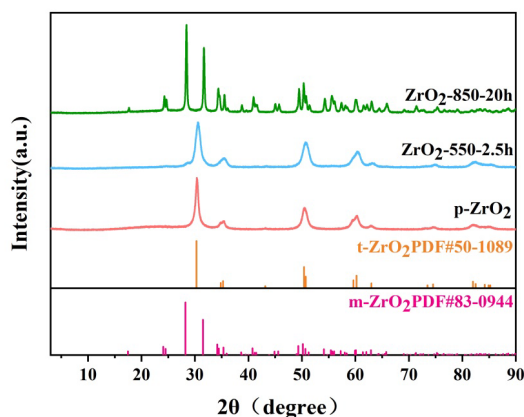


Figure 2. XRD pattern of nano- ZrO_2

图 2. 纳米 ZrO_2 粉体的 XRD 图谱

3.2.2. 纳米 ZrO_2 粉体晶型调控条件优化

为了探究 t-ZrO_2 向 m-ZrO_2 转化的温度及时间条件，以及不同温度和时间条件下得到的 t-ZrO_2 和 m-ZrO_2 各自的体积分数，将 ZrO_2 -550-2.5h 放入管式炉中进行二次热处理。我们选取了 600°C 、 650°C 、 700°C 热处理 2.5 h，来探究 t-ZrO_2 向 m-ZrO_2 转化的温度规律，选取 800°C 热处理 5 h、14 h、24 h、34 h 和 39 h 来探究 t-ZrO_2 向 m-ZrO_2 转化的时间规律。为了得到 t-ZrO_2 和 m-ZrO_2 在不同热处理条件下的体积分数，我们使用 Toraya [30] 的方法，通过 X 射线衍射法计算了体积分数。表 1 展示了上述不同热处理温度和时间条件下得到的每个样品 t-ZrO_2 和 m-ZrO_2 的体积分数。

结合图 3 的定性分析和表 1 的定量分析，我们发现热处理温度达到 600°C ， t-ZrO_2 即可发生向 m-ZrO_2 的转化，升高温度和延长热处理时间都有利于 t-ZrO_2 向 m-ZrO_2 的转化，且热处理温度越高， t-ZrO_2 向 m-ZrO_2 的转化时间越短。值得注意的是，在 800°C 热处理 14 h、24 h 和 34 h 的 m-ZrO_2 体积分数的增量分别为 2.57% 和 0.58%，这表明随着 t-ZrO_2 向 m-ZrO_2 转化的程度增大，相同的热处理时间下， t-ZrO_2 向 m-ZrO_2 转化的速度减慢，这表明随着相变的发生， t-ZrO_2 的含量逐渐减少，相变驱动力也相应衰减。

3.2.3. 优化条件下纳米 ZrO_2 的形貌分析

采用沉淀法制备的 p-ZrO_2 纳米粉体(图 4(a))存在严重的块状团聚结构和不均匀的堆叠形态，且 ZrO_2 呈现不规则的片状形貌，边缘粗糙，未能呈现良好的分散性。而用 UiO-66 为前驱体制备的纳米 ZrO_2 (图 4(b))，

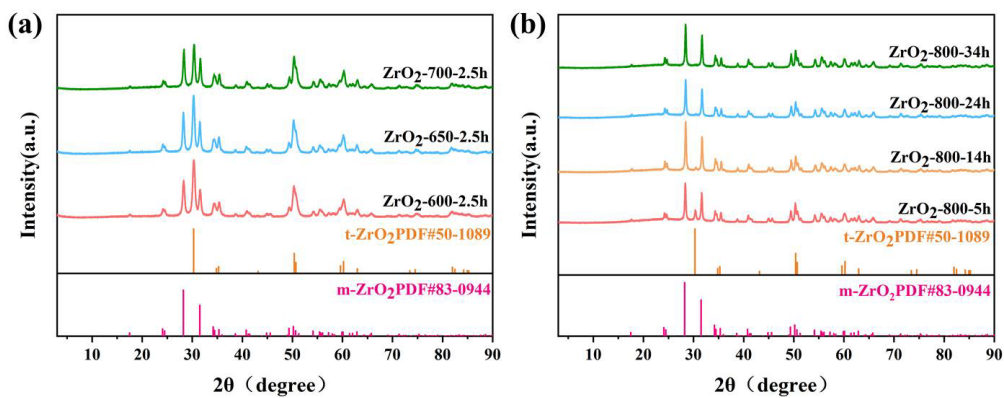


Figure 3. XRD patterns of ZrO_2 under heat treatment. (a) temperature dependence at constant reaction time and (b) time dependence at constant temperature

图 3. (a) 不同温度、相同时间和(b) 不同时间、相同温度热处理条件下 ZrO_2 粉体的 XRD 图谱

Table 1. Volume fraction of nano- ZrO_2

表 1. 纳米 ZrO_2 粉体的体积分数

ZrO_2	体积分数%	
	t- ZrO_2	m- ZrO_2
ZrO_2 -600-2.5h	43.47	56.53
ZrO_2 -650-2.5h	41.93	58.07
ZrO_2 -700-2.5h	36.02	63.98
ZrO_2 -800-5h	12.63	87.37
ZrO_2 -800-14h	5.36	94.64
ZrO_2 -800-24h	2.79	97.21
ZrO_2 -800-34h	2.21	97.79

图 4(c))保留了 UiO-66 的球形形貌以及良好的分散性, 且一次煅烧得到的纳米 ZrO_2 (图 4(b))粒径小于前驱体 UiO-66, 这是 UiO-66 有机连接体分解的结果。此外, 由图 4(c)可以观察到在高温下长时间的热处理会使纳米 ZrO_2 颗粒出现熟化现象, 导致晶体颗粒长大和略微团聚, 使得烧结得到的 ZrO_2 -850-20h 的粒径比 ZrO_2 -550-2.5h 大。随后, 我们结合 TEM 进行了进一步表征, p- ZrO_2 纳米粉体(图 4(d))呈现出弥散的大块堆叠结构, 晶体边缘模糊, 无法确定纳米颗粒的具体粒径, 且 EDS 映射中 Zr 和 O 元素的聚集也印证了 p- ZrO_2 纳米粉体的聚集性和不规则性。以 UiO-66 为前驱体制备的纳米 ZrO_2 (图 4(e), 图 4(f))呈现出独立的纳米颗粒, 晶体边缘清晰, 其高度均匀性和 SEM 的观察结果一致, EDS 映射中 Zr 和 O 元素在单个纳米晶体的内部及周围分布具有较好的均一性。 ZrO_2 -550-2.5h 的平均粒径为 11 nm, ZrO_2 -850-20h 的平均粒径为 59 nm。图 4(g)~(i)展示了三种纳米 ZrO_2 的 SAED 图像, 图 4(g)为 p- ZrO_2 的(011)和(020)晶面, 晶面间距分别为 0.292 nm 和 0.177 nm, SAED 图中出现四方相 ZrO_2 的(011)和(112)映射; 图 4(h)为 ZrO_2 -550-2.5h 的(011)晶面, 晶面间距为 0.305 nm, SAED 图中出现四方相 ZrO_2 的(011)和(112)映射; 图 4(i)为 ZrO_2 -850-20h 的(-111)晶面, 晶面间距为 0.312 nm, SAED 图中出现单斜相 ZrO_2 的(-111)和(111)映射, 三种纳米 ZrO_2 均为纯相, 这与 XRD 图谱的分析结果一致。

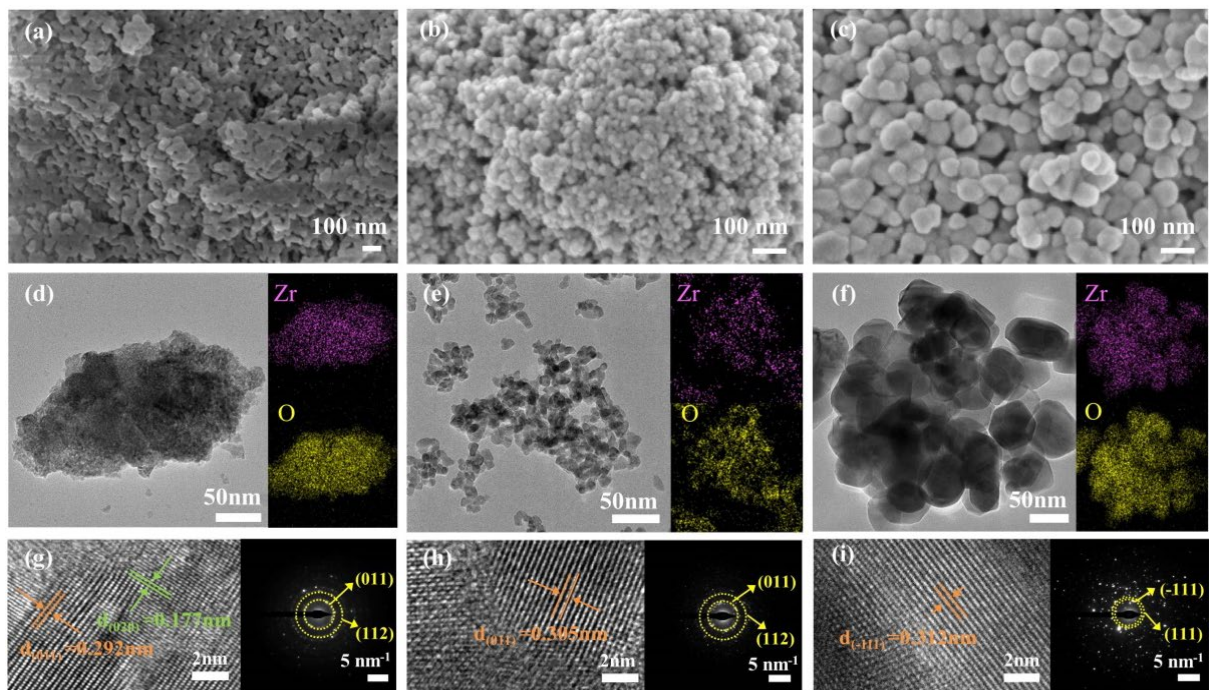


Figure 4. (a)~(c) SEM images, (d)~(f) TEM images and (g)~(i) SAED images of p-ZrO₂, ZrO₂-550-2.5h and ZrO₂-850-20h, respectively

图 4. (a) p-ZrO₂、(b) ZrO₂-550-2.5h、(c) ZrO₂-850-20h 的 SEM 图像；(d) p-ZrO₂、(e) ZrO₂-550-2.5h、(f) ZrO₂-850-20h 的 TEM 图像；(g) p-ZrO₂、(h) ZrO₂-550-2.5h、(i) ZrO₂-850-20h 的 SAED 图谱

3.2.4. 粒径分析

UiO-66 前驱体、ZrO₂-550-2.5h、ZrO₂-850-20h 和 p-ZrO₂ 的粒径分析结果如表 2 所示。结果表明，UiO-66 和纳米 ZrO₂ 的 *Span* 值均小于 1，意味着纳米颗粒具有均一的尺寸分布和良好的分散性。可以观察到，ZrO₂-850-20h 和 p-ZrO₂ 的 *Span* 值相同，这表明由 UiO-66 前驱体制备的纳米 ZrO₂ 和 Zr(OH)₄ 前驱体制备的纳米 ZrO₂ 具有相同的宏观尺寸分布，但 ZrO₂-550-2.5h (*D*₅₀ = 39.27 nm) 和 ZrO₂-850-20h (*D*₅₀ = 52.10 nm) 的粒径均小于 p-ZrO₂ (*D*₅₀ = 96.42 nm)。由 UiO-66 作为前驱体烧结得到的纳米 ZrO₂ 粒径小于 UiO-66，这与 SEM 图像分析的结果一致。

Table 2. Particle size distribution of UiO-66 precursors and nano-ZrO₂

表 2. UiO-66 前驱体和纳米 ZrO₂ 的粒径分布

样品名称	<i>D</i> ₁₀ (nm)	<i>D</i> ₅₀ (nm)	<i>D</i> ₉₀ (nm)	<i>Span</i>
UiO-66 前驱体	54.77	86.86	138.7	0.97
ZrO ₂ -550-2.5h	25.29	39.27	61.49	0.92
ZrO ₂ -850-20h	34.90	52.10	78.25	0.83
p-ZrO ₂	64.63	96.42	144.90	0.83

3.2.5. 不同晶型 ZrO₂ 掺杂对单晶 NCM613 的结构和电化学影响

图 5 为 NCM613、NCM613-tZrO₂ 和 NCM613-mZrO₂ 的 SEM 图像。可以看出，三个样品均呈现微米级一次颗粒形貌，颗粒呈不规则多面体状，表面光滑，粒径约 1~2 μm，无明显二次颗粒团聚现象。这种形貌特征与单晶 NCM 材料一致。掺杂 ZrO₂ 后，颗粒形貌基本保持不变，说明 ZrO₂ 掺杂未显著破坏单晶

颗粒的形貌。

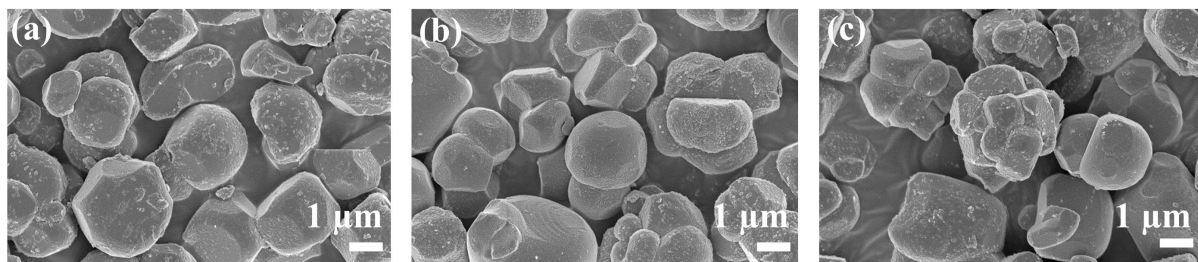


Figure 5. SEM images of (a) NCM613, (b) NCM613-tZrO₂, and (c) NCM613-mZrO₂

图 5. (a) NCM613、(b) NCM613-tZrO₂ 和(c) NCM613-mZrO₂ 的 SEM 图像

本工作使用 GSAS-II 软件对 NCM613、NCM613-tZrO₂ 和 NCM613-mZrO₂ 晶体结构进行 Rietveld 精修[31], 并通过恒流充放电测试评估其电化学性能。

图 6 为基于 LiNiO₂ 模型的 NCM613、NCM613-tZrO₂ 和 NCM613-mZrO₂ 的 Rietveld 精修谱图。三个样品的计算结果与实验数据吻合较好, 精修收敛因子 R_{wp} 分别为 4.08%、4.40%和 5.19%, 均小于 10%, 表明精修结果可靠。由表 3 可知, NCM613 的晶格参数为 $a = 2.875 \text{ \AA}$, $c = 14.244 \text{ \AA}$; 掺杂四方相 ZrO₂ 后, a 和 c 分别增大至 $2.876 \text{ \AA}$ 和 $14.247 \text{ \AA}$; 掺杂单斜相 ZrO₂ 后, a 和 c 进一步增大至 $2.877 \text{ \AA}$ 和 $14.251 \text{ \AA}$ 。晶格参数的轻微膨胀表明 Zr⁴⁺ 成功掺入晶格并取代部分过渡金属格位, 与文献报道一致[32]。

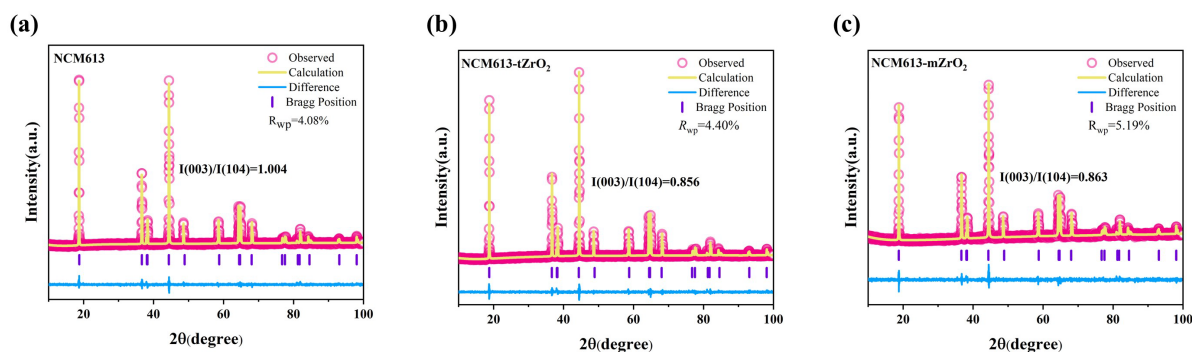


Figure 6. X-ray diffraction Rietveld refinement patterns of (a) NCM613, (b) NCM613-tZrO₂, and (c) NCM613-mZrO₂

图 6. (a) NCM613、(b) NCM613-tZrO₂ 和(c) NCM613-mZrO₂ 的 XRD Rietveld 精修图谱

$I(003)/I(104)$ 比值常用于衡量 NCM 材料的镍锂混排程度, 该比值越高通常表明镍锂互相占位的程度越低。由表 3 可知, NCM613 的 $I(003)/I(104)$ 比值为 1.004, 掺杂 ZrO₂-550-2.5h 和 ZrO₂-850-20h 后, NCM613-tZrO₂ 和 NCM613-mZrO₂ 的 $I(003)/I(104)$ 比值分别降至 0.856 和 0.863, 表明 ZrO₂ 掺杂后镍锂互相占位的程度有所增加, 且定量精修结果进一步证实了这一趋势, 镍锂混排程度由空白样(NCM613)的 2.0% 分别升高至 4.6% (NCM613-tZrO₂) 和 4.5% (NCM613-mZrO₂)。说明 ZrO₂ 掺杂对层状结构的有序度产生了一定影响, 但两种晶型之间的差异较小。

为进一步揭示 ZrO₂ 掺杂后镍锂混排加剧的原因, 使用 X 射线光电子能谱(XPS)研究 Ni 的价态和分布。图 7 为三个样品的 Ni 2p 精细谱及 Ni²⁺ 和 Ni³⁺ 的原子百分比。Ni 2p_{3/2} 谱峰可拟合为 Ni²⁺ (854.6 eV) 和 Ni³⁺ (856.0 eV) 两个特征峰[33]。镍锂混排的本质是 Li⁺ (0.076 nm) 和 Ni²⁺ (0.069 nm) 的离子半径相近, 导

致 Ni^{2+} 容易迁移到锂层, Li^+ 也容易进入到过渡金属层, 材料中 Ni^{2+} 的比例越高, 通常意味着混排程度可能越严重。对 Ni^{2+} 和 Ni^{3+} 的原子百分比进行定量分析(图 7(b)), NCM613 中 Ni^{2+} 和 Ni^{3+} 的比例分别为 35.19% 和 64.81%; 掺杂 ZrO_2 后, NCM613-t ZrO_2 中 Ni^{2+} 比例增至 40.26%, Ni^{3+} 降至 59.74%; NCM613-m ZrO_2 中 Ni^{2+} 比例为 37.49%, Ni^{3+} 为 62.51%。可见, ZrO_2 掺杂导致 Ni^{2+} 含量增加, 其中四方相 ZrO_2 掺杂样品增加更为明显, 这与 Rietveld 精修得到的混排度变化趋势一致。 Ni^{2+} 比例升高的原因可能是 Zr^{4+} 掺入晶格后取代部分过渡金属位, 由于 Zr^{4+} 价态较高, 为保持电荷平衡, 部分 Ni^{3+} 被还原为 Ni^{2+} , 导致 Ni^{2+} 含量增加。因此, Zr^{4+} 在稳定晶格的同时, 也诱发了 Ni^{2+} 的增多, 进而加剧了镍锂混排。该结果说明, ZrO_2 掺杂对层状结构有序度的影响与 Ni^{2+} 含量变化密切相关, 且四方相 ZrO_2 掺杂对 Ni^{2+} 增加的促进作用略强于单斜相 ZrO_2 。

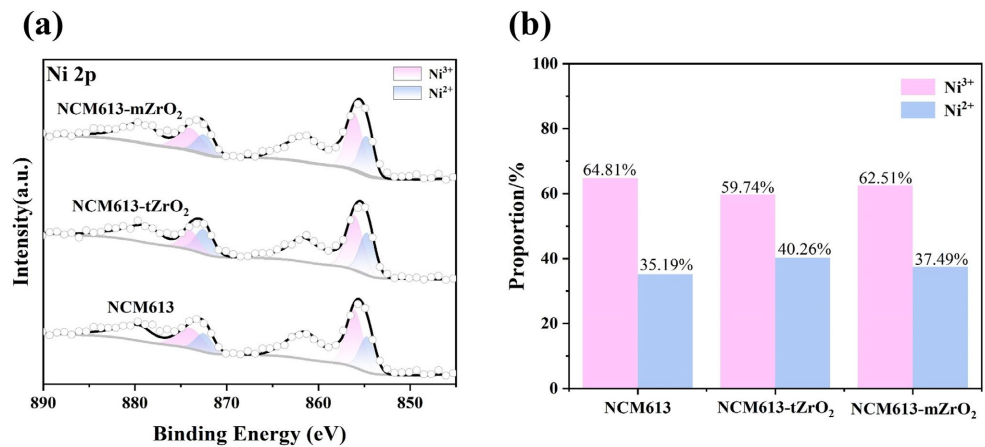


图 7. (a) Ni 2p high-resolution XPS spectra of NCM613, NCM613-t ZrO_2 , and NCM613-m ZrO_2 and (b) atomic percentages of Ni^{2+} and Ni^{3+}
Figure 7. (a) NCM613、NCM613-t ZrO_2 和 NCM613-m ZrO_2 的 Ni 2p XPS 精细谱和(b) Ni^{2+} 和 Ni^{3+} 的原子百分比

首次充放电测试结果(表 3)显示, NCM613 在 0.1C 倍率下的首次库仑效率为 90.17%, NCM613-t ZrO_2 和 NCM613-m ZrO_2 分别为 89.72%和 89.74%。尽管掺杂样品的 Ni/Li 混排程度有所增大, 但其首次库仑效率与空白样品相比保持相近水平, 且两种晶型 ZrO_2 掺杂样品之间未见明显差异。这一结果表明, 在本实验条件下, ZrO_2 掺杂对单晶 NCM613 结构层面的 Ni/Li 混排变化并未显著影响首次充放电效率。

Table 3. Crystal structure parameters and 0.1C rate capacity of ZrO_2 -modified NCM613

表 3. ZrO_2 改性 NCM613 的晶体结构参数及 0.1C 首次充放电效率

样品名称	a (Å)	c (Å)	I(003)/I(104)	Ni/Li 混排	0.1C 下首次充放电效率
NCM613	2.875	14.244	1.004	0.020	90.17%
NCM613-tZrO ₂	2.876	14.247	0.856	0.046	89.72%
NCM613-mZrO ₂	2.877	14.251	0.863	0.045	89.74%

综上, UiO-66 衍生四方相与单斜相 ZrO_2 掺杂加剧了 Ni/Li 混排并降低了层状结构有序度, 但对首次库仑效率的影响较小, 二者之间的晶相差异主要体现在结构参数层面而非首次电化学性能层面。该结果可为 ZrO_2 在 NCM 正极材料掺杂改性中的晶相选择提供实验参考。

4. 结论

基于经典 Zr-MOF——UiO-66, 采用二次烧结(前驱体煅烧 + 高温热处理)策略, 成功制备了纯四方相、纯单斜相和含有不同体积分数的四方相和单斜相的纳米 ZrO_2 粉体, 考察了四方相向单斜相转化的温度和时间条件, 并总结了转化的相关规律。在此基础上, 将四方相 ZrO_2 (ZrO_2 -550-2.5h)和单斜相 ZrO_2 (ZrO_2 -850-20h)掺杂至单晶 NCM613 中, 研究 ZrO_2 晶型对其结构和性能的影响。结论如下:

(1) UiO-66 在 550℃ 空气氛围下煅烧 2.5 h 得到四方相纳米 ZrO_2 , 平均粒径为 11 nm, 四方相纳米 ZrO_2 在 850℃ 热处理 20 h 得到单斜相纳米 ZrO_2 , 平均粒径为 59 nm。

(2) 四方相 ZrO_2 在热处理温度达到 600℃ 即可发生向单斜相 ZrO_2 的转化, 升高温度和延长热处理时间都有利于此过程的转化, 且热处理温度越高, 四方相 ZrO_2 向单斜相 ZrO_2 的转化时间越短。

(3) 基于前驱体 UiO-66 制备合成的 ZrO_2 继承了 UiO-66 的球形形貌和良好的分散度, 与 $\text{Zr}(\text{OH})_4$ 为前驱体制备的纳米 ZrO_2 相比, 粒径更小, 分别更均匀, 且形貌规整。

(4) 将 UiO-66 衍生四方相和单斜相 ZrO_2 分别掺杂至单晶 NCM613 中, 两种 ZrO_2 掺杂均对 NCM613 的层状结构有序度产生了一定影响。XRD 精修结果显示, 掺杂后 Ni/Li 混排度由 2.0% 增加至 4.5% 和 4.6%; XPS 分析表明掺杂后 Ni^{2+} 比例升高, 说明 ZrO_2 掺杂加剧了 Ni/Li 混排并降低了层状结构有序度, 即发生了结构劣化。但两种 ZrO_2 掺杂样品首次库仑效率(89.72% 和 89.74%)与空白样品(90.17%)保持相近水平。这表明结构层面的 Ni/Li 混排变化在本实验条件下未显著影响首次电化学性能, MOF 衍生 ZrO_2 的晶相差异主要体现在结构参数层面。

参考文献

- [1] Kumari, N., Sareen, S., Verma, M., Sharma, S., Sharma, A., Sohal, H.S., *et al.* (2022) Zirconia-Based Nanomaterials: Recent Developments in Synthesis and Applications. *Nanoscale Advances*, **4**, 4210-4236. <https://doi.org/10.1039/d2na00367h>
- [2] 刘娟, 王香爱, 刘展晴. 纳米 ZrO_2 应用研究进展[J]. 化工科技, 2020, 28(2): 68-71.
- [3] 刘乐, 王晓洋, 官修帅, 等. ZrO_2 不同结构形貌创制及热催化 $\text{CO}_2/\text{CH}_3\text{OH}$ 直接合成 DMC [J]. 化工进展, 2026, 45(4): 2308-2317.
- [4] Boran, F. and Okutan, M. (2023) Synthesis Optimization of ZrO_2 Nanostructures for Photocatalytic Applications. *Turkish Journal of Chemistry*, **47**, 448-464. <https://doi.org/10.55730/1300-0527.3551>
- [5] Kocjan, A., Logar, M. and Shen, Z.J. (2017) The Agglomeration, Coalescence and Sliding of Nanoparticles, Leading to the Rapid Sintering of Zirconia Nanoceramics. *Scientific Reports*, **7**, Article No. 2541. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-02760-7>
- [6] 卞璐, 夏丹丹, 钱源, 等. 纳米二氧化锆对鼻黏膜外胚层间充质干细胞成骨分化的影响[J]. 中国组织工程研究, 2024, 28(15): 2346-2350.
- [7] Mahajan, U., Dhonde, M., Das, M., Sahu, K., Sakthivel, P. and Shirage, P.M. (2025) Unlocking the Potential of Zirconia Nanostructures in Electrochemical Sensing and Sustainable Energy Solutions. *Chemical Engineering Journal*, **511**, Article ID: 162156. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2025.162156>
- [8] 田雪, 张万明. 二氧化锆掺杂硅酸盐陶瓷增韧断裂韧性研究[J]. 材料科学, 2020, 10(9): 728-736.
- [9] Cioatera, N. (2025) Zirconia-Based Ceramics: Bridging Aesthetics and Functionality. *Annals of the University of Craiova Series Chemistry*, **51**, 37-41. <https://doi.org/10.52846/auccchem.2025.1.04>
- [10] Trunec, M., Stastny, P., Kastyl, J., Roupčova, P. and Chlup, Z. (2024) 2Y-TZP Ceramics with High Strength and Toughness by Optimizing the Microstructure. *Journal of the European Ceramic Society*, **44**, 3258-3266. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2023.12.057>
- [11] Han, M.-K. (2024) Advances and Challenges in Zirconia-Based Materials for Dental Applications. *Journal of the Korean Ceramic Society*, **61**, 783-799. <https://doi.org/10.1007/s43207-024-00416-7>
- [12] 何爽, 陈美华, 罗鲲. 彩色镀膜立方氧化锆的宝石学特征[J]. 宝石和宝石学杂志(中英文), 2022, 24(4): 26-32.
- [13] Yang, Y.N., Chang, J.X., Liu, J.X. and Feng, L. (2024) Effect of Different Precipitants on the Formation of Ultrafine 3 Mol% Yttrium-Stabilized Zirconia Nanopowders by Reverse Precipitation. *Ceramics International*, **50**, 43918-43926.

- <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.08.243>
- [14] Sun, Q.Y., Liu, T., Wen, T. and Yu, J. (2023) Nano-Dispersed Yttria-Stabilized Zirconia Powder: Phase, Morphology, and Conductivity Investigation with Different Chelating Agents via a Modified Sol-Gel Method. *Ceramics International*, **49**, 27855-27865. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.05.279>
- [15] Liu, S.K., Wang, J.L., Chen, Y.X., Song, Z., Han, B., Wu, H., *et al.* (2023) Tetragonal Nanosized Zirconia: Hydrothermal Synthesis and Its Performance as a Promising Ceramic Reinforcement. *Inorganics*, **11**, Article No. 217. <https://doi.org/10.3390/inorganics11050217>
- [16] Xu, X.Q., Feng, Y.R., Zhong, Z., Guo, X., Zhang, Z., Li, J., *et al.* (2023) Modified Room Temperature Solid-State Synthesis of Yttria-Stabilized Zirconia (YSZ) Nano-Powders for Solid Oxide Fuel Cells. *Journal of Rare Earths*, **41**, 1385-1391. <https://doi.org/10.1016/j.jre.2022.07.012>
- [17] 王敬飞, 张国华, 周国治. 纳米二氧化锆粉体的制备[J]. 江西冶金, 2020, 40(3): 1-5.
- [18] 李小滨. 纳米二氧化锆粉体的制备研究[D]: [硕士学位论文]. 沈阳: 东北大学, 2017.
- [19] Miyazaki, I., Masuoka, Y., Suzumura, A., Moribe, S. and Umehara, M. (2022) Direct Sintering Behavior of Metal Organic Frameworks/coordination Polymers. *ACS Omega*, **7**, 47906-47911. <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c05732>
- [20] Chen, X.P., Wang, X.F., Liu, W., Tian, H., Du, Y., Wei, H., *et al.* (2023) UiO-66 Derived ZrO_2 @C Catalysts for the Double-Bond Isomerization Reaction of 2-Butene. *RSC Advances*, **13**, 15934-15941. <https://doi.org/10.1039/d3ra01849k>
- [21] Jannah, I.N.A., Sekarsari, H.F., Mulijani, S., Wijaya, K., Wibowo, A.C. and Patah, A. (2022) Facile Synthesis of Various ZrO_2 Phases and ZrO_2 - MO_2 ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Hf}$) by Thermal Decomposition of a Single UiO-66 Precursor for Photodegradation of Methyl Orange. *Catalysts*, **12**, Article No. 609. <https://doi.org/10.3390/catal12060609>
- [22] Cavka, J.H., Jakobsen, S., Olsbye, U., Guillou, N., Lamberti, C., Bordiga, S., *et al.* (2008) A New Zirconium Inorganic Building Brick Forming Metal Organic Frameworks with Exceptional Stability. *Journal of the American Chemical Society*, **130**, 13850-13851. <https://doi.org/10.1021/ja8057953>
- [23] Ji, H.Q., Huang, T.Y., Zhang, G.X., Cao, S., Sun, Y. and Pang, H. (2025) Modified UiO-66 and Its Applications in Environmental and Energy Fields. *Chinese Journal of Chemistry*, **43**, 1417-1441. <https://doi.org/10.1002/cjoc.202401244>
- [24] Rego, R.M., Kurkuri, M.D. and Kigga, M. (2022) A Comprehensive Review on Water Remediation Using UiO-66 MOFs and Their Derivatives. *Chemosphere*, **302**, Article ID: 134845. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.134845>
- [25] Schipper, F., Bouzaglo, H., Dixit, M., Erickson, E.M., Weigel, T., Talianker, M., *et al.* (2018) From Surface ZrO_2 Coating to Bulk Zr Doping by High Temperature Annealing of Nickel-Rich Lithiated Oxides and Their Enhanced Electrochemical Performance in Lithium Ion Batteries. *Advanced Energy Materials*, **8**, Article ID: 1701682. <https://doi.org/10.1002/aenm.201701682>
- [26] Shi, W.J., Zhang, Y., Ma, S.Y.C., Song, Y. and Liu, J. (2023) One Stone Three Birds: Na-Zr Co-Doping and $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ Coating Enhance the Structural Stability and Electrochemical Performance of the $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ Cathode Material. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **62**, 14177-14185. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.3c02175>
- [27] Venkatachalam, P., Duru, K.K., Rangarajan, M., Sangaraju, S., Maram, P.S. and Kalluri, S. (2024) Delineating the Importance of Simultaneous Zr^{4+} Doping and ZrO_2 Coating on NCM-622: A Pathway to Facilitate High-Performance Cathodes for Lithium-Ion Batteries. *Journal of Materials Science*, **59**, 548-562. <https://doi.org/10.1007/s10853-023-09216-6>
- [28] Kitsche, D., Tang, Y.-S., Hemmelmann, H., Walther, F., Bianchini, M., Kondrakov, A., *et al.* (2023) Atomic Layer Deposition Derived Zirconia Coatings on Ni-Rich Cathodes in Solid-State Batteries: Correlation between Surface Constitution and Cycling Performance. *Small Science*, **3**, Article ID: 2200073. <https://doi.org/10.1002/smssc.202200073>
- [29] 吴江, 杨丽莎, 邱才华, 等. 制备氢氧化锆及其氧化锆含量和氧化钠含量的影响因素探究[J]. 湖南有色金属, 2024, 40(1): 68-72.
- [30] Toraya, H., Yoshimura, M. and Somya, S. (1984) Calibration Curve for Quantitative Analysis of the Monoclinic-Tetragonal ZrO_2 System by X-Ray Diffraction. *Journal of the American Ceramic Society*, **67**, C-119-C-121. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1984.tb19715.x>
- [31] Toby, B.H. and Von Dreele, R.B. (2013) GSAS-II: The Genesis of a Modern Open-Source All Purpose Crystallography Software Package. *Journal of Applied Crystallography*, **46**, 544-549. <https://doi.org/10.1107/s0021889813003531>
- [32] Wang, Z.H., Zhu, H.W., Yu, H.F., Zhang, T., Hu, Y., Jiang, H., *et al.* (2023) Complementary Dual-Doping of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ Cathode Enhances Ion-Diffusion and Stability for Li-Ion Batteries. *Chinese Chemical Letters*, **34**, Article ID: 107718. <https://doi.org/10.1016/j.ccl.2022.07.061>
- [33] Yu, Z., Zhao, G., Ji, F., Tong, H., Tong, Q., Li, H., *et al.* (2023) Collaboratively Enhancing Electrochemical Properties of $\text{LiNi}_{0.83}\text{Co}_{0.11}\text{Mn}_{0.06}\text{O}_2$ through Doping and Coating of Quadrivalent Elements. *Rare Metals*, **42**, 4103-4114. <https://doi.org/10.1007/s12598-023-02356-3>

附录

实验试剂与仪器

八水合氯化锆($\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, 98%, 北京伊诺凯科技有限公司); 对苯二甲酸($\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4$, 99%, 天津希恩思生化科技有限公司); 冰乙酸(CH_3COOH , AR, 成都市科隆化学品有限公司); N,N-二甲基甲酰胺($\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$, AR, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司); 无水乙醇($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, GR, 成都市科隆化学品有限公司); 碳酸锂(Li_2CO_3 , 电池级, 四川澳思锂业有限公司); 镍钴锰氢氧化物($\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.3}(\text{OH})_2$, 电池级, 河南科隆公司); 锂片(Li, 电池级, 天津中能锂业有限公司); 导电炭黑(Super P Li, 电池级, 益瑞石集团); 聚偏氟乙烯(PVDF, 电池级, 华创智研); N-甲基吡咯烷酮(NMP, 电池级, 安信化学); 铝箔(Al, 电池级, 广州优箔良材科技有限公司); 锂离子电池电解液(LBC445D58, 电池级, 深圳新宙邦科技股份有限公司); 电池壳隔膜(PP/PE, 电池级, 深圳市星源材质科技股份有限公司); 高纯氧气(O_2 , 四川侨源气体股份有限公司); 干燥空气(O_2 含量 21%, 成都旭缘化工有限责任公司)。微波化学反应器(LC-MCR-250ST, 力辰仪器科技有限公司); 管式炉(OTF-1200X, 合肥科晶材料技术有限公司); 箱式炉(ZYQ1200-50, 东莞市志远半导体有限公司); 高效翻转搅拌混合机(MG5, 郑州哲科机械设备有限公司); 超音速陶瓷气流粉碎机(AJM50, 青岛微纳粉体机械有限公司); 混合脱泡机(ARE-310, 日新基贸易有限公司); 底部加热平板涂布机(HMM-DTM260, 红木棉电子科技有限公司); 精密手动切片机(MSK-T10, 深圳市科晶智达科技有限公司); 手套箱(MIKROUNA Univarsal 米开罗那工业智能科技股份有限公司)。

用场发射扫描电镜(SEM, 蔡司 sigma 300 和赛默飞 Apreo 2C)和透射电子显微镜(FEI-Talos-F200S)观察粉体形貌和选区电子衍射(SAED); 粉体的定性和物相分析通过 X 射线衍射仪(XRD, 日本理学 Miniflex600-C)进行确定, 仪器扫速为 $10^\circ/\text{min}$, 扫描角度为 $3^\circ \sim 90^\circ$; 用 X 射线光电子能谱(XPS, 赛默飞 Nexsa G2)确定元素价态及分布; 用同步热分析仪(TG-DSC, 日本日立 HITACHI STA300)进行粉体的热重和差热分析, 确定热处理温度, 测试条件为在空气氛围下室温至 1000°C , 升温速率 $5^\circ\text{C}/\text{min}$; 粉体的粒度通过纳米粒度及 Zeta 电位分析仪(英国 Malvern 公司 Malvern Pro)进行确定。

在 15 mL N,N-二甲基甲酰胺(DMF)中加入 4 mL CH_3COOH , 室温下磁力搅拌使其形成均一溶液, 加入 1.0 mmol $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, 室温下磁力搅拌至形成均匀透明溶液(记为 A 液); 在 15 mL DMF 中加入 2.0 mmol 对苯二甲酸(H_2BDC), 室温下磁力搅拌至形成均匀透明溶液(记为 B 液)。将 B 液缓慢倒入 A 液中, 搅拌均匀后倒入容积为 50 mL 的圆底烧瓶中, 在微波化学反应器中 130°C 反应 1 h, 得到乳白色浊液, 待其自然冷却至室温, 离心分离, 用 DMF 洗涤一次, 无水乙醇洗涤三次, 将产物在 60°C 烘箱中烘干 24 h, 得到 UiO-66。

正极材料的制备

分别称取 42.12 g Li_2CO_3 和 100 g $\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.3}(\text{OH})_2$, 加入至搅拌混合机中混合 30 min 使其混合均匀, 将混合好的材料放入箱式炉中, 在 90%氧气含量、 976°C 下保温 10 h, 升温速率 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 。待其自然冷却至室温, 将得到的 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 过 350 目筛网后, 使用气流粉碎机进行破碎, 得到粒径均匀的 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 。称取 0.3782 g ZrO_2 与相同质量的 Li_2CO_3 和 $\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.3}(\text{OH})_2$ 加入混合搅拌机中, 其余步骤与制备 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 一致, 得到 $\text{LiNi}_{0.5972}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.3}\text{Zr}_{0.0028}\text{O}_2$ 。

扣式电池的组装及电化学性能测试

将正极材料与 SP 和 PVDF 以 95:3:2 的比例混合, 放入混合脱泡机中混匀后涂覆于铝箔表面, 于 80°C 真空烘箱中烘干 12 h, 裁剪成圆形极片, 以金属锂片为负极, 在充满高纯氩气的手套箱中组装 CR2025 型

扣式电池。组装顺序为负极壳、泡沫镍、锂片、电解液、隔膜、电解液、工作电极、正极壳，用封口机封口，室温静置 12 h。其中，泡沫镍主要起到支撑作用。电化学测试在蓝电 CT3002AU 电池测试系统上进行，电池测试恒温箱温度为 25℃，测试电压为 3.0~4.4 V vs. Li⁺/Li。

UiO-66 粉体的表征

UiO-66 的 X 射线衍射结果(图 S1)表明，微波法合成的 UiO-66 在 5°~10°有两个特征峰、12°有一个特征峰、26°有一个特征峰，衍射峰的位置和强度与 Cavka 研究组得到的结果高度一致，表明使用微波法制备出了高纯度的 UiO-66。

图 S1(b)为前驱体 UiO-66 粉体的粒径分布图，其 D50 为 86.19 nm，并且具有单一的尺寸分布峰，为了进一步分析尺寸分布的均匀性，我们计算了 *Span* 值，结果约为 1.0，表明 UiO-66 粉体尺寸分布具有较好的均匀性。

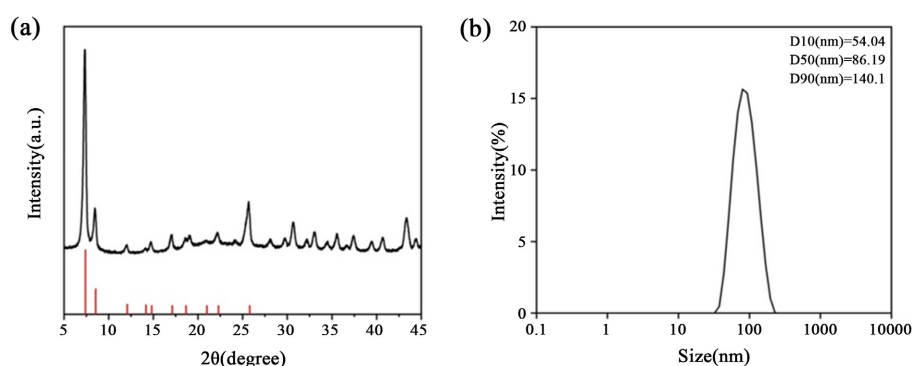


Figure S1. (a) XRD pattern and (b) particle size distribution plot of UiO-66

图 S1. UiO-66 粉体的(a) XRD 图谱和(b) 粒径分布图

NCM613 及 ZrO₂ 改性样品初始充放电性能

图 S2 展示了 NCM613 以及 NCM613-tZrO₂、NCM613-mZrO₂ 样品在 3.0~4.4 V 及 0.1C 条件下的初始充放电曲线。其首次放电比容量分别为 197.73 mAh·g⁻¹、195.69 mAh·g⁻¹ 和 193.46 mAh·g⁻¹。

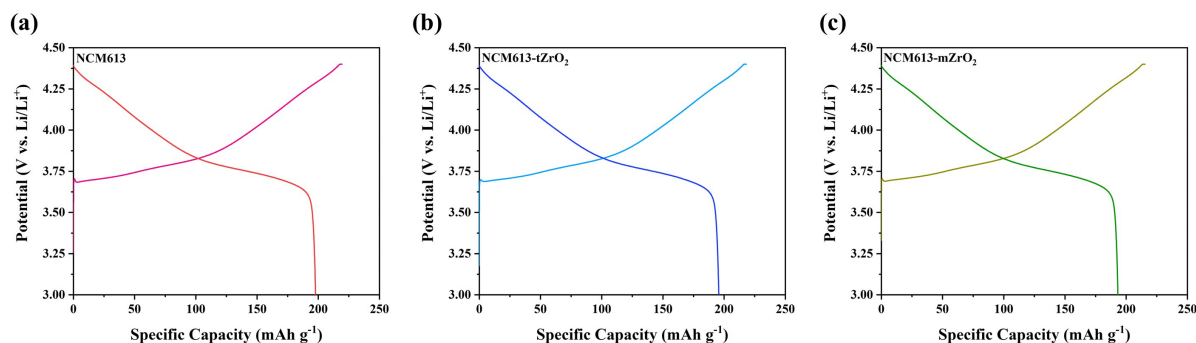


Figure S2. Initial charge-discharge curves of (a) NCM613, (b) NCM613-tZrO₂ and (c) NCM613-mZrO₂ at 0.1C in the voltage range of 3.0~4.4 V

图 S2. (a) NCM613、(b) NCM613-tZrO₂ 和 (c) NCM613-mZrO₂ 在 3.0~4.4 V 及 0.1C 条件下的首次充放电曲线